

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-55792

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 1 N 31/22

識別記号 121 C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21) 出願番号	特願平5-220623	(71) 出願人	000250421 理研計器株式会社 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月12日	(72) 発明者	中野 信夫 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研 計器株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 木村 駿蔵 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ホルマリン検知テープ

(57) 【要約】

【目的】 調査中に含まれるホルマリンを検知テープにより検出すること。

【構成】 多孔質担体に硫酸ヒドロキシルアミン、硫酸に対して反応するメタニールイエローを開発する。被検ガスが多孔質担体を通過する過程でこれに含浸されている硫酸ヒドロキシルアミンを

$$2 \text{HCHO} + (\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{C}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 なる反応により分解して硫酸 (H_2SO_4) を発生させる。この硫酸は、多孔質担体に存在するメタニールイエローと反応して、ホルマリンの濃度に比例して反応度を生じさせる。

36開平7-55792

2

1

〔特許請求の範囲〕

【請求項1】 ヒドロキシルアミンの酸性塩と、酸性領域に変色域を有する水素イオン濃度指示薬とを多孔質担体に層積してなるホルマリン検知テープ。

【請求項2】 前記ヒドロキシルアミンの酸性塩が確認
ヒドロキシルアミンであり、また水素イオン濃度指示薬
がメタニールイエロー、アリザリンイエロー、ベンジル
イエロー、及びメチルイエローから選択されたものであ
る請求項1のホルマリン検知テープ。

【請求項3】 前記ヒドロキシルアミンの酸性塩が供酸ヒドロキシルアミン、シュウ酸ヒドロキシルアミンから選択された少なくとも1種であり、また水素イオン濃度指示薬がメチルレッド、ラコモイド、ニュートラルレッドから選択された1種であり、さらに緩衝液を含む請求項1のオルガニック検知テープ。

【請求項4】 前記銅復が Na_2CO_3 と Na_2HCO_3 、
 Na_2CO_3 と NaOH 、及び Na_2HCO_3 と NaOH の
組みから選択された少なくとも1種である請求項9のホ
ルマリン検知テープ。

【請求項5】 前記多孔質担体が多価アルコールを含む
請求項1乃至3のホルマリン検知テープ。

〔発明の詳細な説明〕

1989-90

【産業上の利用分野】本発明は、環境中に存在するポルフィリンを呈色反応により検出する検知テープに関する。

マクシ・ゼニ

【従来の技術】病室などの広い環境の消毒にホルマリンを使用した場合には、消毒後にも残留しているホルマリンの濃度が環境基準以下になっていることの確認や、またこのような消毒に使用するホルマリンを供給するためのホルマリン滅菌装置における発生濃度をの監視には、半導体ガスセンサー等が用いられている。しかしながら、半導体ガスセンサーは、環境基準（TLV 1 ppm）の濃度に対しては十分な感度を備えていないばかりか、他のガス、特にホルマリンの重合防止剤に用いられているメタノールや、また消毒後に残存ホルマリンガスの中和剤であるアンモニアガスに対しても高い感度を有するため、測定結果の信頼性が低く、環境基準の測定には満足のいくものとはいえない。

〔0009〕このような問題を解消するため、銀エチレンジアミン法、シアン化ニッケルカリウム法、塩酸バラローズアニリン法、AHMT法、アセチルアセトン法等の化学反応を利用した呈色反応により検出する方法も多数提案されているが、これらの方法はいずれも液体試薬を用いる関係上、試薬の取り扱いを必要として、分析操作に熟練を要したり、また自動測定を行なおうすると、装置が高価になるといった問題を抱えている。このような問題を解消するために、これら各方法に使用する試薬をろ紙等の多孔質担体に含浸させて、試薬の取り扱いを無くすることも考えられるが、検出感度が低かった

り、バックグラウンド色が大きくて測定レンジが狭かったり、さらには光学密度計等により自動測定が困難であったり、ホルマリン以外のガスにより変色を受けやすい等の問題を抱えている。

(0004)

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするとところはホルマリンの濃度をテープ上の反応度でもって高い感度と信頼性で検出することができるホルマリン検知テープを提供することである。

100057

【課題を解決するための手段】このような問題を解消するために本発明においては、ヒドロキシルアミンの酸性塩と、酸性領域に変色域を有する水素イオン濃度指示薬とを多孔質担体に展開するようにした。

[0006]

【作用】ヒドロキシルアミンの酸性塩がホルマリンにより分解され、ホルマリンの濃度に比例した濃度の酸を発生する。この酸は水素イオン濃度指示薬と反応して多色性を示す。

卷之三

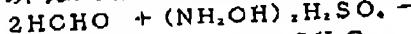
【実施例】そこで以下に本発明の詳細を実施例に基づいて説明する。

(実施例1) 硫酸ヒドロキシルアミン1.0グラムを100ミリリットルの精製水に溶解して第1の液を調製する。硫酸に対して呈色反応を示す水素イオン濃度指示薬メタニールイエロー0.02グラム、グリセリン15ミリリットルをメタノールで全量100ミリリットルとなるように溶解して第2の液を調整する。第1、及び第2の液を混合することにより、発色液を調製する。この発色液をセルロース等からなるる瓶等の多孔質担体に含浸させ、ゴムローラ等により余分な発色液を除去した後、40°C程度で有機溶媒を自然乾燥させる。これにより、多孔質担体1平方メートル当たり、硫酸ヒドロキシルアミン0.35グラム、メタニールイエロー0.15グラム、及びグリセリン21グラムが展開された検知テープが得あがる。

【0008】図1は、ガス検出テープを用いてガス濃度を測定するための装置の一例を示すものであって、図中符号1は、テープ2の送送経路に対向させて配置されたガス吸引部で、テープ2に対向する面には直径1センチメートル程度の通孔3が穿設されており、パイプ4を介して図示しない吸引ポンプからの負圧が作用している。5は、ガス吸引部1の通孔3に対向するテープ2の他面側に配置された測定ヘッド部5で、吸引部1の通孔3と対向する位置に被検出ガス導入口6が形成された遮光容器として構成されており、内部にピーク波長555nmの発光ダイオード7と、波長560nmに最大感度を有するP1型フォトダイオード8を、テープ2上に形成された反応痕を検出できるような入反射関係に配置収容

して構成されている。
 【0009】上述したガス検出用テープをリール10、
 11にセットし、吸引部4に図示しないポンプからの吸
 引圧を作用させると、導入口8から測定ヘッド部5に被
 検ガスが吸引される。この被検ガスは、通孔6から検出
 用テープ2を経由して通孔3から外部に排出される。被
 検ガスが検出用テープ2を通過する過程でテープ2上の
 グリセリンが保持している水分が、ホルマリンを取り込
 み、元から存在する硫酸ヒドロキシアルアミンが

$$\text{CH}_3\text{NHO} + (\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$$



2 H₂C=NOH + H₂SO₄ + 2 H₂O
 なる反応により硫酸を発生する。この硫酸は、多孔質担体に存在するメタニールイエローと反応して、その濃度、つまりホルマリンの濃度に比例してメタニールイエローを呈色反応させてテープ上に反応液を生じさせる。

〔0010〕このようにして所定のサンプリング時間、例えば40秒程度が経過した時点で、吸引を停止して反応の光学的濃度の測定工程に移る。発光ダイオード7からの光は、テープ表面に形成された反応斑の光学的濃度に応じて吸収を受けるので、測定開始前の光学的濃度、つまりテープのバックグラウンド濃度との光学的濃度差を求ることによりテープを通過したホルマリンの濃度を知ることができる。1サンプリング分の測定が終了した時点で、巻取りリール10を駆動してリール11に収容されているテープの未使用部分を測定領域に移動さる。

【0011】この検知テープを上記測定装置にセットしてホルマリンの濃度を、1000 ppm、2000 ppm、…と夜えながら反応液の光学的濃度を測定したところ、図2において印●で示したように濃度3000 ppm程度まで高い直線性でもって検出することができた。またサンプリング時間を40秒から60秒に延長すると、同図印○により示したように同一のホルマリン濃度に対する光学的濃度が高くなつた。

【0012】ところで、上述の実施例では粗体にグリセリンを含有させているが、濃度1000ppm以上の中ルマリンを検出対象とする場合には、グリセリンの有無に拘りなく同一感度を示した。このことからグリセリンは、特に低濃度のホルマリンを検出する場合には有効な添加剤であることが確認できた。

〔0019〕なお、この実験例においてはホルマリンと反応して酸を生じる物質として硫酸ヒドロキシルアミンを用いたが、ホルマリンにより分解されて水溶イオン濃度指示薬であるメタニールイエローに反応底を生じさせる酸を生じる他のヒドロキシルアミンの強酸塩として、塩酸ヒドロキシルアミンがあり、これを用いても同様の作用を奏することが確認された。また、ヒドロキシルアミンの強酸塩とホルマリンとの反応により生じる酸に対して呈色反応を示す水溶イオン濃度指示薬としては、メタニールイエローの他に、アリザリンイエロー、ベンジルイ

特開平7-55792

エロー、及びメチルイエロー等が存在し、これらを用いても同様の作用効果を奏することが確認された。

【0014】ところで、メタニールイエロは、水素イオン濃度pH1.2乃至pH2.3に変色域を有する水素イオン濃度指示薬であるから、空気中に存在する炭酸ガスや、フッ化水素等の弱酸性ガスや、アルカリ性ガスであるアンモニア、さらにはアルコール等の有機溶媒を欠しては全く反応しないから、ホルマリンを高い選択性で検出することができるばかりでなく、空気中の炭酸ガス等の弱酸性ガスにも反応しないから、長期保存性を有することになる。

【0015】上述の実施例においては滋賀県波等から排出される数千ロットオーダーの極めて高い濃度のホルマリンを検出する場合に例を挙げて説明したが、サンプリング時間を3分程度に延長すると、数ppm程度の低い濃度のホルマリンを検出することができる。

【0016】(実施例2) 硫酸や塩酸よりも弱い酸であるヒドロキシルアミンの酸性塩、例えば磷酸ヒドロキシルアミン1.0グラムを100ミリリットルの精製水に溶解して第1の液を調製する。弱酸領域に変色領域を有する水素イオン濃度指示薬メチルレッド0.04グラム、グリセリン15ミリリットルをメタノールで全量100ミリリットルに溶解して第2の第2の液を調製する。第1、及び第2の液を混合して発色液を調製し、これに大気中の二酸化炭素による変色防止対策としてNa₂CO₃とNaHCO₃、Na₂CO₃とNaOH、及びNaHCO₃とNaOHなどの組みからなる緩衝液の1種類を所定量、例えば30V/V%程度添加する。この調製液をセルロース等の多孔質担体に含浸させてゴムローラ等により余分なものを除去した後、40°C程度で自然乾燥させる。なお、緩衝液は、大気中の炭酸ガスに対してもバッファとして機能するに十分な量だけ含有していれば良いものであるから、当然のことながら少ない場合は空気中の炭酸ガス等の弱酸ガスによって水素イオン濃度指示液が星色反応をきたし、また必要以上に多い場合には調製液を構成している水の乾燥に時間を要して製造工程がわざわざ作業能率が低下する。

上程化における下記実験室にて
〔0017〕のようにして製作された検知テープ化
は、多孔質粗体1平方メートル当たり、磷酸ヒドロキシ
40 ルアミン0.03グラム、メチルレッド0.05グラ
ム、及びグリセリン21.5グラム、及び緩衝液が過量
展開されることになる。.

[0018] この検知テープを上述した測定装置にて測定するとともに、吸引時間を3分に設定して、温度0.29ppm、1.09ppm、2.59ppm、4.9ppmのホルマリンを含むサンプルガスを測定したところ図3に示したような検査線を得ることができた。このことから、ヒドロキシルアミンの弱酸塩と、これの分解により生じる無酸の変色領域を有する水溶イオン濃度指示染を用いると、環境値(TLV)である1.9ppmの1/3以下の

(5)

特判平7-55792

【図3】

